

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-54130

⑤ Int. Cl.³

C 07 C 13/47

43/18

43/188

49/323

49/35

49/792

49/84

61/13

61/15

識別記号

庁内整理番号

7248-4H

7419-4H

7419-4H

7824-4H

7824-4H

7824-4H

7824-4H

7188-4H

7188-4H ※

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月31日

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 32 頁)

⑭ 水素化されたナフタレン類

⑯ 特 願 昭56-127672

⑰ 出 願 昭56(1981)8月14日

優先権主張 ⑱ 1980年8月14日 ⑲ スイス(C
H) ⑳ 6130/80-4㉑ 発 明 者 アルトウール・ボラー
スイス国4102ビニンゲン・ベン

ケンシユトラーセ65

㉒ 出 願 人 エフ・ホフマン・ラ・ロシュ・
ウント・コンパニー・アクチエ
ンゲゼルシャフト
スイス国バーゼル・グレンツア
ーヘルストラツセ124-184

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

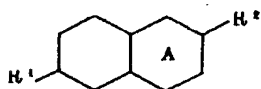
明 細 書

1 発明の名称

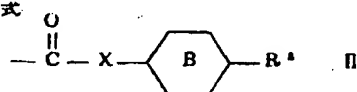
水素化されたナフタレン類

2 特許請求の範囲

1. 一般式



式中、環Aは飽和されているかまたは芳香環であり、存在し得る飽和環Aは第二の環とトランス結合しており；R¹は炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を被わし；R²はシアノ、炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式



の化合物。

のエステル基を被わすかまたは、環Aが飽和されている場合には、さらに炭素原子1～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を被わし；式IIのエステル基において、環Bは芳香環であり且つXは酸基または酰基を被わしそしてR²はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を被わすか、或いは環Bはトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環を被わし且つXは酸基を被わしそしてR²はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を被わし；そしてアルキル及び/またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である。

2. 環Aが飽和されている特許請求の範囲第

1項記載の化合物。

3. R^2 が式IIのエステル基を挟む特許請求の範囲第1項または2項記載の化合物。

4. 式IIのエステル基における環Bが芳香環である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

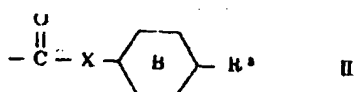
5. 式IIのエステル基におけるXが酸素を挟む特許請求の範囲第3項または第4項記載の化合物。

6. 式IIのエステル基における R^3 がシアノまたは直鎖状のアルキル基、好ましくはシアノを挟む特許請求の範囲第3～5項のいずれかに記載の化合物。

7. R^2 がシアノ、直鎖状のアルキル基または、環Aが飽和されている場合には、さらに直鎖状のアルコキシ基を挟む特許請求の範囲第1項または第2項記載の化合物。

8. R^2 がシアノまたは直鎖状のアルキル基

炭原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式



のエステル基を挟むかまたは、環Aが飽和されている場合には、さらに炭素原子1～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を挟む；式IIのエステル基において、環Bは芳香環であり且つXは酸素または硫黄を挟むしそして R^3 はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を挟むか、或いは環Bはトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環を挟むし且つXは酸素を挟むしそして R^3 はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を挟む；そ

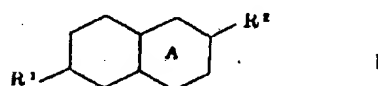
を挟む特許請求の範囲第7項記載の化合物。

9. R^1 が直鎖状のアルキル基を挟む特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の化合物。

10. 液晶混合物における成分としての特許請求の範囲第1項記載の式Iの化合物。

11. 少なくとも2種の成分を含有し、そのうちの少なくとも1成分が特許請求の範囲第1項記載の式Iの化合物である液晶混合物。

12. 一般式

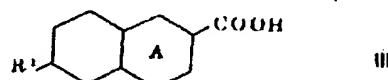


式中、環Aは飽和されているかまたは芳香環であり、存在し得る飽和環Aは順二の環とトランス結合しており； R^1 は炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を挟む； R^2 はシアノ、炭

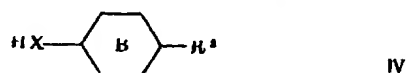
してアルキル及び／またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

の化合物を製造するにあたり、

(a) R^2 が式IIのエステル基を挟む式Iの化合物を製造するために、一般式



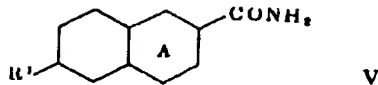
式中、 R^1 及びAは上記の意味を有する、の化合物またはその反応性誘導体を一般式



式中、X、B及び R^3 は上記の意味を有する、

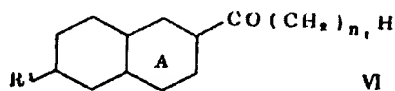
の化合物またはその適当な塩でエステル化するか、

(b) R^2 がシアノを挟む式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^1 及び A は上記の意味を有する、
の化合物を脱水するか、

(c) R^1 が炭素原子 1~11 個を含む直鎖状の
アルキル基を被わす式 I の化合物を製造するため
に、一般式

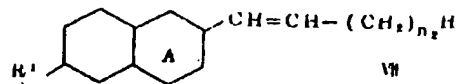


式中、 n は 0~10 の整数を表わし、そ
して R^1 及び A は上記の意味を有する、
の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反
応させるか、

(d) R^1 が炭素原子 2~11 個を含む直鎖状の

アルキル基を被わす式 I の化合物を製造するため

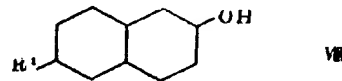
に、一般式



式中、 n は 0~9 の整数を表わし、そし
て R^1 及び A は上記の意味を有する、

の化合物を酸触媒加水するか、或いは

(e) 環 A が飽和され、そして R^1 が直鎖状のア
ルコキシ基を被わす式 I の化合物を製造するため
に、一般式

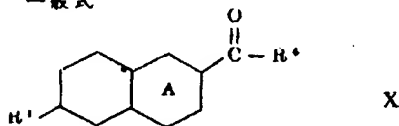


式中、 R^1 は上記の意味を有する、
の化合物をエーテル化する
ことを特徴とする前記一般式 I の化合物の製造方

法。

1.3. 電子光学 (electro-optical) 目的
のための特許請求の範囲第 1 項記載の化合物の使
用。

1.4. 一般式



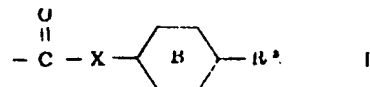
式中、環 A は飽和されているかまたは芳香
環であり、存在し得る飽和環 A は第二の環
とトランス結合しており、 R^1 は炭素原子
1~11 個を含む直鎖状のアルキルまたは
アルコキシ基を表わし、そして R^2 は水素、
塩基、ヒドロキシもしくはアミノ基または
炭素原子 1~10 個を含む直鎖状のアルキ
ル基を表わす、
の化合物、

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



式中、環 A は飽和されているかまたは芳香
環であり、存在し得る飽和環 A は第二の環
とトランス結合しており、 R^1 は炭素原子
1~11 個を含む直鎖状のアルキルまたは
アルコキシ基を表わし、 R^2 はシアノ、炭
素原子 1~11 個を含む直鎖状のアルキル
基、一般式



のエステル基を表わすかまたは、環 A が飽
和されている場合には、さらに炭素原子 1

～1個を有する直鎖状のアルコキシ基を表わし；式IIのエステル基において、 R^1 は芳香環であり且つXは酸素または硫黄を表わしそして R^2 はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わすか、或いは環状はトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサンを表わし且つXは酸素を表わし、そして R^3 はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を表わし；そしてアルキル及び/またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

の新規な水素添加されたナフタレンに関する。

また、本発明は式Iの化合物の製造方法、該化合物を含む液晶混合物並びに電子光学装置におけるその使用に関する。

て通している。

シアノ基を含む式Iの化合物は誘電率の高度の正の異方性($\epsilon_{11} > \epsilon_{\perp}$ 、但し ϵ_{11} は分子の縦軸に沿った誘電率を表わし、 ϵ_{\perp} はそれに垂直な誘電率を表わす)を示す。一方、 R^1 または R^2 がアルキル基を表わす式Iの化合物は誘電率の小さな異方性のみを有している。

電場において、誘電率の正の異方性を有する液晶性化合物及び混合物はそれ自体、電場の方向と平行にその最も大きい誘電率の方向で配向する。この効果はなかでも、ジエー・エッチ・ハイルマイヤー(J. H. Heilmeyer)及びエル・エー・ザノニ(L. A. Zanoni)[Applied Physics Letters 13, 91(1968)]により報告されている埋没分子(embedded molecules)及び液晶分子間の相互作用(ゲスト-ホスト(guest-host)相互作用)に用いられる。誘電場配向の

本発明の範囲内において、「直鎖状のアルキル基」なる表現は、示した炭素原子の数に依じて、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル及びウンデシルを表わし、そして「直鎖状のアルコキシ基」なる表現は、該アルキルに対応して、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ及びウンデシルオキシを表わす。

本発明によつて提供される化合物は液晶混合物における成分として特に価値あるものである。 R^2 が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物はそのものが高度の液晶性である。式Iの他の化合物、即ち R^1 がシアノまたは直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わす化合物はなかでも液晶混合物におけるドーピング(doping)剤とし

更に重要な応用は、エム・シャント(M. Schadt)及びダブリュー・ヘルフリッヒ(W. Helfrich)[Applied Physics Letters 18, 127(1971)]によつて発見された回転セル(rotation cell)並びにMolecular Crystals and Liquid Crystals 17, 355(1972)に記載されたケル・セル(Kerr cell)である。

上記の電子光学回転セルは本質的に透明な電極を有するコンデンサーであり、その誘電率は $\epsilon_{11} > \epsilon_{\perp}$ であるネマティック(nematic)結晶から生じる。液晶の分子の縦軸は電場のない状態ではコンデンサー・プレート間にねじれた状態で配列され、このねじれ構造(twisting structure)は分子の与えられた壁配向(wall orientation)によつて決定される。コンデンサー・プレートに電位を与えた際、分子はそれ自体が電場の

方向においてその縦軸に垂れ（即ちプレートの面に垂直）、これによつて偏光はもはや誘電体において回転しない（液晶はプレートの面に対して単軸垂直になる）。この効果は可逆的であり、そしてコンデンサーの光学的透過率を電気的に調節するために用いることができる。

本発明によつて提供される化合物は、置換基の性質に応じて、誘電率の異なる異方性を示すために、加えて本化合物は使用する電子光学セルの混合物の減価電位 (threshold potential) を調節するために用いることができる。

また、 R^1 が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物は、特に同様な低融点を有する公知のエステルと比較して、殊に大きなネマティック・メソフェーズ (nematic mesophase) 範囲を示すことがわかった。更に、本化合物は良好な化学的安定性、低粘度、容易な配向性及びややスメティック

な (smectic) 傾向を有し、そして本化合物は表示装置において高解のコントラストを示す。

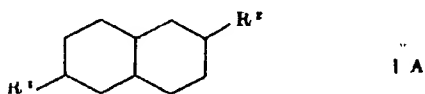
R^2 がシアノ、アルキルまたはアルコキシを表わす式Iの化合物はすぐれた化学的安定性及び低粘度を有している。従つて、それらは粘度、従つてまた液晶混合物の電子光学操作時間を改善する際に特に適している。更に、これらの化合物が高沸点（従来普通のドーピング剤と比較して）であることはあらかじめ決められた比において混合物の正確な製造を容易にする。その理由はこの場合に蒸発を極めて低レベルに保持し得るためである。

本発明における化合物は無色であり、そして高波長のUV安定性を示す。その理由は本化合物が短波長を吸収し、そして更に小さな消光 (extinction) をもつためである。光学的異方性は分子構造に従つて異なる；一般に異方性は分子の不飽和部分が多くになればなるほど大きくなる。従つて、本

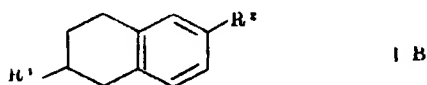
発明によつて提供される化合物の適当な選択により、混合物の光学的異方性を変えることができる。即ち、そのコントラストを与えられたセルにおいて増強にすることができる。

更に、本発明によつて提供される化合物は全て公知の液晶と良好な混和性を有している。

本発明によつて提供される式Iの化合物は一般式



のトランスデカリンまたは一般式

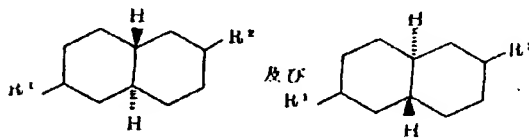


式中、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、のテトラリン（1, 2, 3, 4-テトラヒドロナ

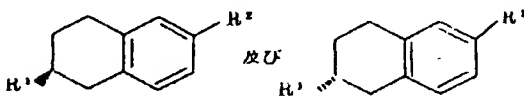
フタレン）である。

本発明によつて提供される化合物は少なくとも1つのキラル (chiral) 中心を含み、従つて光学的活性またはラセミ体混合物として存在し得る。

特記せぬ限り、以下に式Iと称する化合物は一般にラセミ体として示す、即ち式



の化合物からなるラセミ体としての式I Aの化合物並びに式



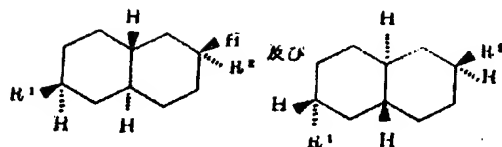
の化合物からなるラセミ体としての式I Bの化台

物である。

記号(■)は置換基に対応する結合が上を指していること(図面の面の上;β-位置)、そして記号(▼)は置換基に対応する結合が下を指していること(図面の面の下;α-位置)を要する。

本発明の範囲内において、また式I、IA及びIBに代表される同族体を残りのデカリン類及びテトラリン類に対して用いることができる。

本発明に従って製造される種々な化合物の¹H-NMRスペクトルを基準にして、式IAの化合物における置換基R¹は赤道線の位置にあることが仮定される。置換基R²の位置は明らかにすることができない。しかしながら、α-デカリンエステルの明らかな液晶特性に基づき、置換基R¹は赤道線の位置にあることが推定される。この推定が正しいならば、式IAの化合物は式



式中、R¹及びR²は上記の意味を有する、の化合物からなるラセミ体であろう。しかしながら、R¹及びR²が同一の意味を有する化合物は例外であり、その理由はこの場合に上記式の双方が同一であり、そして光学的不活性形に対応するからである。

式Iに含まれる化合物の中で、ラセミ化合物が好ましい。

更に、式IA及びIBの化合物の中で、式IAの化合物が好ましい。更に、式Iの化合物の中で、R²が式IIのエステル基を換す化合物が好ましい。式IIの好ましいエステル基は環が芳香族で

あるもの、そしてXが炭素であるものであり、好ましい基R²はシアノ基及びアルキル基、特にシアノ基である。従って特に好ましい液晶成分はトランス-デカリン-2-カルボン酸フェニルエステル、特にトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルである。好ましいドーピング剤は、R²がシアノ基またはアルキル基、特にシアノ基を換す式Iの化合物である。式Iの化合物において、R¹によつて表わされる好ましい基はアルキル基である。R¹またはR²によつて表わされる好ましいアルキル及びアルコキシ基は炭素原子1~8個を含むもの、特に炭素原子3~7個を含むものである。式IIのエステル基においてR²で表わされるアルキル及びアルコキシ基の中で、炭素原子1~7個、特に炭素原子1~5個を含むものが好ましい。

次のものは式Iの化合物の好ましい例である：

6-メチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-オクチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、

6-メチルトランス-デカリン-2-カルボ

ボン酸D-プロピルオキシフェニルエステル、

ボン酸 p-ペンチルオキシソエニルエステル

ボン酸 p-ペンチルオキシフェニルエステル

ボン版 p-シアノフェニルエスチル、

ボン酸 p-シアノフェニルエステル、

・カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、

カルボン酸 p-シアノフェニルエスチル、

—カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、

6-プロピルオキシトランス-デカリン-2

6-ペンチルオキシートランス-デカリン-2

6-ヘブチルオキシートランスーザカリン-2

6-プロヒルトランヌーデカリン-2-カル

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボ

6-ペンチルトランス-デカリン-2-カル

6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カル

6-ヘブチル-トランス-デカリン-2-カル

6-ヘキシルオキシートランス-β-カリン-2

—カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、

6-ヘプテルオキシートランスーデカリン-2

一カルボン酸 p-シアノフェニルエステル

6-オクチルオキシートランスーデカリン-2

—カルボン酸 p-シアノフェニルエステル

6-プロピルオキシートランスーデカリン-2

—カルボン酸 p-メチルフエニルエステル

6-ペンチルオキシートランスーデカリン-2

—カルボン酸 p-メチルフエニルエステル

6-ヘブチルオキシートランス-デカリン-2

—カルボン酸 p-メチルフエニルエステル

6-プロピルオキシトランス-デカリン-2

—カルボン酸 p-プロピルフェニルエステル、

6-ペンチルオキシートランス-デカリン-2

—カルボン酸D-プロピルフェニルエステル、

6-ヘブチルオキシートランヌーデカリソ-2

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カル

ボクシロトランス-4-シアノ-1-シクロヘキシルエステル、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボ
ン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル
エステル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-シアノ-1-ジクロヘキ
ルエステル、

6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキ
ルエステル。

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキ
ルエスチル、

6-プロピル-トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ
 ボン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ

ルエステル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ
ルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ
ルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボニトリル、

6-ベンチルオキシトランス-デカリン-2
-カルボニトリル、

2-エチル-6-プロピルトランス-デカリ
ン、

2-エチル-6-ベンチルトランス-デカリ
ン、

2-エチル-6-ヘプチルトランス-デカリ
ン、

2, 6-ジプロピルトランス-デカリン、

2-ブチル-6-プロピルトランス-デカリ
ン、

2-ベンチル-6-プロピルトランス-デカ
リン、

2-ベンチル-6-ブチルトランス-デカリ
ン、

ボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボ
ン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシ
ルエステル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル
ボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキ
シルエステル、

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボ
ニトリル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル
ボニトリル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル
ボニトリル、

2, 6-ジベンチルトランス-デカリン、

2-ヘキシル-6-プロピルトランス-デカ
リン、

2-ヘキシル-6-ベンチルトランス-デカ
リン、

2-ヘプチル-6-プロピルトランス-デカ
リン、

2-ヘプチル-6-ブチルトランス-デカリ
ン、

2-ヘプチル-6-ベンチルトランス-デカ
リン、

2-プロピルオキシ-6-プロピルトランス
-デカリン、

2-プロピルオキシ-6-ベンチルトランス
-デカリン、

2-プロピルオキシ-6-ヘプチルトランス
-デカリン、

2-ベンチルオキシ-6-プロピル-トランス
-デカリン、

2-ベンチルオキシ-6-ベンチル-トランス
-デカリン、

2-ベンチルオキシ-6-ヘプチル-トランス
-デカリン、

2-ヘプチルオキシ-6-プロピル-トランス
-デカリン、

p-シアノフェニル-2-メチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-エチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-プロピル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ブチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ペンチル-1, 2, 3,

p-プロピルフェニル-2-ヘプチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ブチルフェニル-2-ペンチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-プロピル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-ペンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-ペンチルフェニル-2-ヘプチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-プロピルオキシ-1,

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ベンチルオキシ-1,

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ヘプチルオキシ-1,

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-ベンチルオキシ-1,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ヘキシル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-ヘプチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-シアノフェニル-2-オクチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-プロピル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-ベンチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-メチルフェニル-2-ヘプチル-1, 2, 3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルフェニル-2-プロピル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルフェニル-2-ベンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルフェニル-2-ベンチルオキシ-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエ-
ート、

p-ベンチルフェニル-2-ベンチルオキシ-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエ-
ート、

p-メトキシフェニル-2-ベンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-エトキシフェニル-2-ベンチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

p-プロピルオキシフェニル-2-ベンチル-

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエ-
ート、

p-エトキシフェニル-2-ヘプチル-1, 2,

3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)-2-プロピル-

特開昭57-54130 (11)

1. 2. 3. 4-テトラヒドロ-チオ-6-ナフ
トエ-ト、

8-(p-シアノフェニル)2-ブチル-1,
2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエ
-1,

8-(p-シアノフェニル)2-ベンチル-
1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフ
トエート、

8-(p-シアノフェニル)-2-ヘキシル-
1,2,3,4-テトラヒドロチオ-8-ナフ
トエート、

8-(p-シアノフェニル)-2-ヘプテル
1, 2, 3, 4-テトラヒドロチオ-6-ナフ
トエート、

8-(p-エトキシフェニル)-2-ベンチル-
1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフ
トエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)

2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-
6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)
2-ブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6
-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)
2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-
6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)
2-ヘキシル-1, 2, 3, 4-ナトラヒドロ-
6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)
2-ヘプテル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-
6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)
2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロー

6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)
2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-
6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)
2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-
6-ナフトエート、

(トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ
ル) 2-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒド
ロ-6-ナフトエート

(トランス-4-プロピル-1-シクロヘキシル) 2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-プロピル-1-シクロヘキシ
ル) 2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒド
ロ-6-ナフトエ-ト,

2-プロピル-1,2,3,4-テトラヒドロ

— 6 — ナフトエトリル、

2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ
-6-ナフトニトリル、

2-ヘブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ
-6-ナフトニトリル、

2-ペンチルオキシ-1, 2, 3, 4-テトラ
ヒドロ-6-ナフトニトリル、

2, 6-ジプロビル-1, 2, 3, 4-テトラ
ヒドロ-6-ナフタレン、

2-プロピル-6-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-プロピル-6-ヘプテル-1, 2, 3, 4
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-ペンチル-6-プロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2, 6-ジベンチル-1, 2, 3, 4-テトラ
ヒドロ-6-ナフタレン、

2-ペンチル-6-ヘプチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-ヘプチル-6-プロピル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

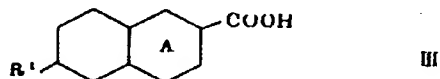
2-ヘプチル-6-ペンチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-プロピルオキシ-6-ペンチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

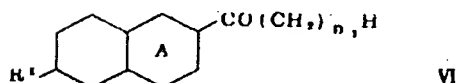
2-ペンチルオキシ-6-ペンチル-1, 2, 3, 4-
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

式Iの化合物は、本発明に従えば

(a) R^1 が式IIのエステル基を被わす式Iの化合物を製造するためには、一般式



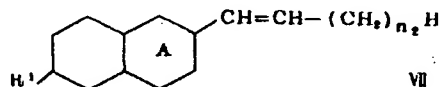
式中、 R^1 及びAは上記の意味を有する、



式中、 n_1 は0~10の整数を被わし、そして R^1 及びAは上記の意味を有する、

の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反応させるか、

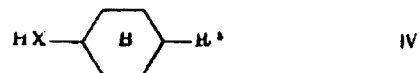
(d) R^2 が炭素原子2~11個を含む直鎖状のアルキル基を被わす式Iの化合物を製造するためには、一般式



式中、 n_2 は0~9の整数を被わし、そして R^1 及びAは上記の意味を有する、

の化合物を酸触媒添加するか、或いは

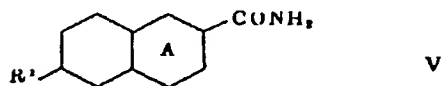
の化合物またはその反応性誘導体を一般式



式中、X、B及び R^3 は上記の意味を有する、

の化合物またはその適当な塩でエステル化するか、

(b) R^2 がシアノを被わす式Iの化合物を製造するためには、一般式

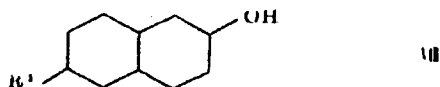


式中、 R^2 及びAは上記の意味を有する、

の化合物を脱水するか、

(c) R^2 が炭素原子1~11個を含む直鎖状のアルキル基を被わす式Iの化合物を製造するためには、一般式

(e) 環Aが飽和され、そして R^2 が直鎖状のアルコキシ基を被わす式Iの化合物を製造するためには、一般式



式中、 R^1 は上記の意味を有する、

の化合物をエーテル化する

ことによつて製造することができる。

式IIIの化合物またはその反応性誘導体、例えば無水物または酸ハライドの式IVの化合物またはその適当な塩、例えばナトリウム塩によるエステル化はそれ自体公知の方法において行うことができる。式IIIの酸と式IVの化合物との反応は不活性有機溶媒の存在下においてまたは希薄なしに、酸触媒の酸例えば硫酸またはハロゲン化水素酸の存在下において有利に行われる。しかしながらまた一

この反応をN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド及び4-(ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において行うことができる。しかしながら、好ましい方法は式IIIの化合物の酸塩化物(反応式3における式IX)を式IVの化合物と反応させることからなる。この反応は不活性有機溶媒、例えばエーテル例えばジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素等中にて有利に行われる。反応中に遊離する塩化水素を結合させるために、酸結合剤例えば第三級アミン、ピリジン等を用いることが有利である。好ましくは同時に溶媒としての役割を果たし得るよう大過剰量の酸結合剤を用いる。温度及び圧力は臨界的ではなく、一般にこの反応は大気圧並びに室温乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。

式Vの化合物の脱水は適当な脱水剤、例えばオ

キシ塩化リン、五酸化リン、塩化チオニル、酢酸無水物または特にベンゼンスルホニルクロライド等を用いて行うことができる。この脱水は不活性有機溶媒例えば炭化水素またはハロゲン化された炭化水素中にて、必要に応じて塩基例えば酢酸ナトリウム、ピリジンまたはトリエチルアミンの存在下において行うことができる。しかしながらまた、この反応は有機溶媒を用いずに行うこともできる。この反応は好ましくは約50℃乃至反応混合物の遊離温度間の温度で行われる。圧力は臨界的ではなく、この反応は大気圧下で有利に行われる。

塩基例えば水酸化カリウム、ナトリウムエチレート、カリウムエチレート等の存在下における式VIの化合物とヒドラジンとの反応は、不活性有機溶媒例えばジメチルスルホキシドまたはアルコール例えばエタノール、ジエチレングリコールもし

くはトリエチレングリコール等中にて有利に行われる。一般に生じるヒドラゾンは昇温下、例えば約200℃でのみ分解される。しかしながら溶媒としてジメチルスルホキシドを用いた場合、この分解は度々室温ですでに生じる。分解温度が反応混合物の沸点以上である場合には、昇圧下で操作する必要がある。好ましい方法はハングーミンロン(Huang-Minlon)法に従つて反応を行うことからなる。即ち、式VIのケトン水を混和性の高沸点溶媒例えばジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール中にて、ヒドラジン水和物及び水酸化カリウムと共に蒸流下で加熱し、次いでヒドラゾンが分解するまで水を留去し、そして還元が終了するまで混合物を蒸流下で沸騰させることからなる。

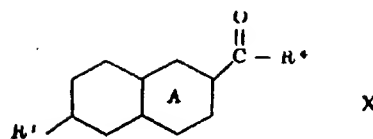
少量の化合物の接触水素添加は普通の水素添加触媒例えばパラジウム、白金、ラネーニッケル等

を必要に応じて不活性担体物質に担持させて用いて行うことができる。パラジウム及び白金が好ましい触媒である。用いる触媒は不活性有機溶媒例えば飽和アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸等;例えばエタノール、ジオキサン、酢酸エチルまたは氷酢酸であることができる。有利にはこの触媒的水素添加を塩基例えばトリエチルアミンまたはチー(ジメチルアミノ)ピリジンの添加によつて行う。接触水素添加を行う際の温度及び圧力は臨界的ではない。有利にはこの接触水素添加を室温乃至混合物の沸点間の温度及び約1〜約5気圧の圧力下で行う。

式IIIの化合物をエーテル化するために、対応するアルコール(例えばナトリウムアルコール)を対応するアルキルハライド、好ましくは臭化アルキルまたはヨウ化アルキルと反応させることが有利である。アルコールはそれ自体公知の方法

に於いて、例えばアルコールをアルカリ金属またはアルカリ金属水素化物と反応させて得ることができる。このエーテル化は有利には不活性有機溶媒例えば炭化水素またはエーテル中で行われる。好ましい具体化例は式IIIのアルコールを必要に応じてヨウ化ナトリウムの存在下においてモノグリム中で水素化ナトリウム及び臭化アルキルまたはヨウ化アルキルと反応させることからなる。温度及び圧力は臨界的ではない。しかしながら、この反応は好ましくは大気圧及び室温で行われる。

式IVの化合物は公知の化合物であるかまたは公知の化合物の同族体である。式III及びV～IXの化合物は新規のものであり、本発明の目的を構成するものである。式IIIの酸は主として液晶特性を有している。式III、V、VI及びIXの化合物は一般式

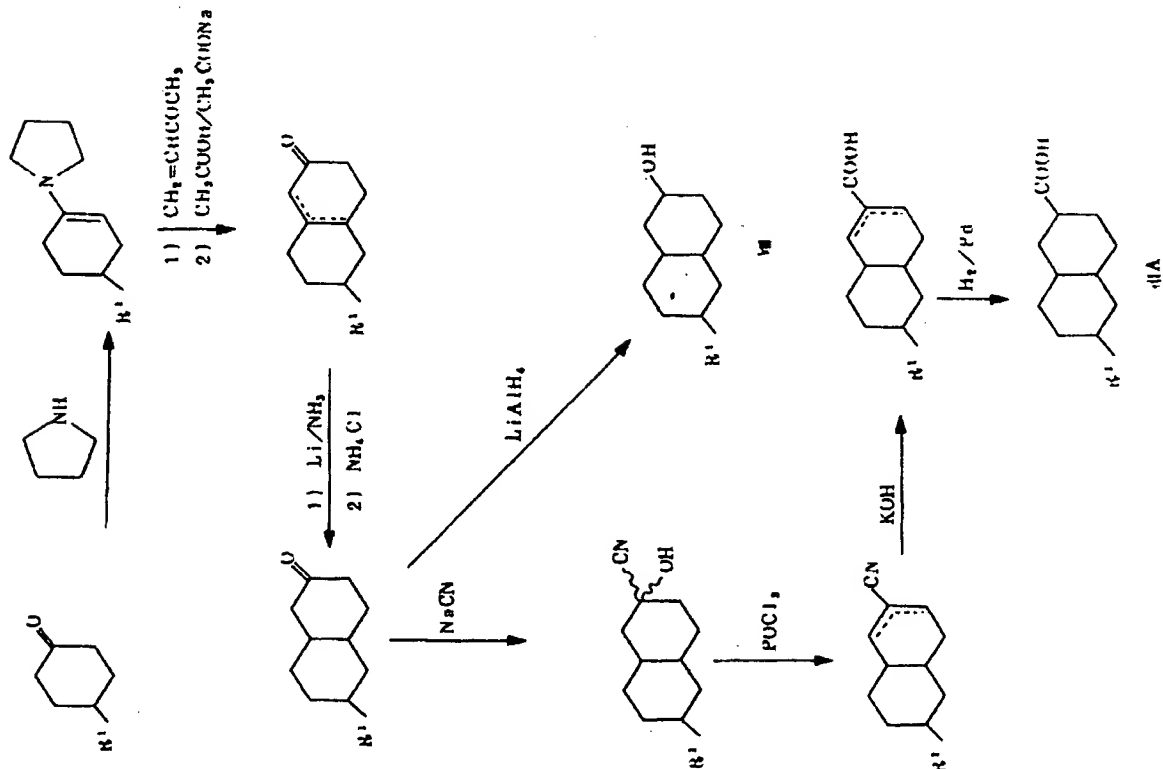


式中、 R^1 及び A は上記の意味を有し、そして R^4 は水素、塩素、ヒドロキシもしくはアミノ基または炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を被覆す、

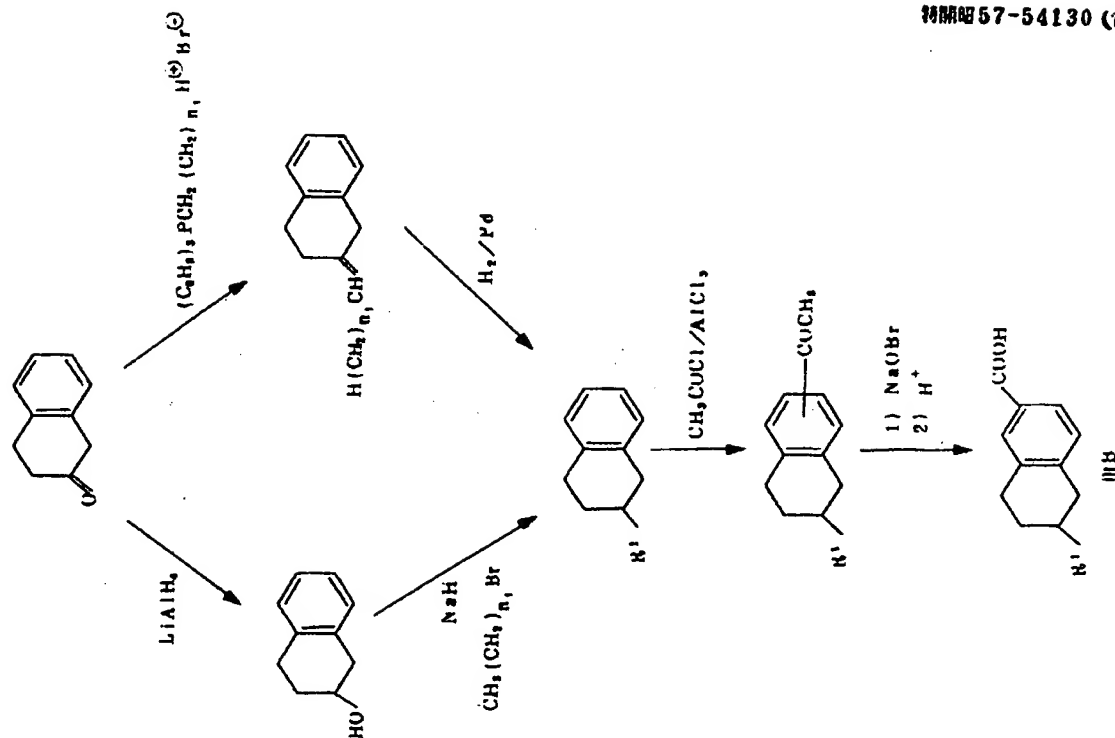
の群にまとめることができる。

式III及びV～IXの新規な化合物は次の反応式1～3に従つて製造することができる：反応式中、 R^1 、 A 、 n_1 及び n_2 は上記の意味を有し、 n_1 は1～10の整数を被覆し、記号(〜)は側鎖基が α -または β -位階(式の面の下または上)にあることを示し、点線(---)はこれによつて被覆された結合の4つが二重結合であることを示す。

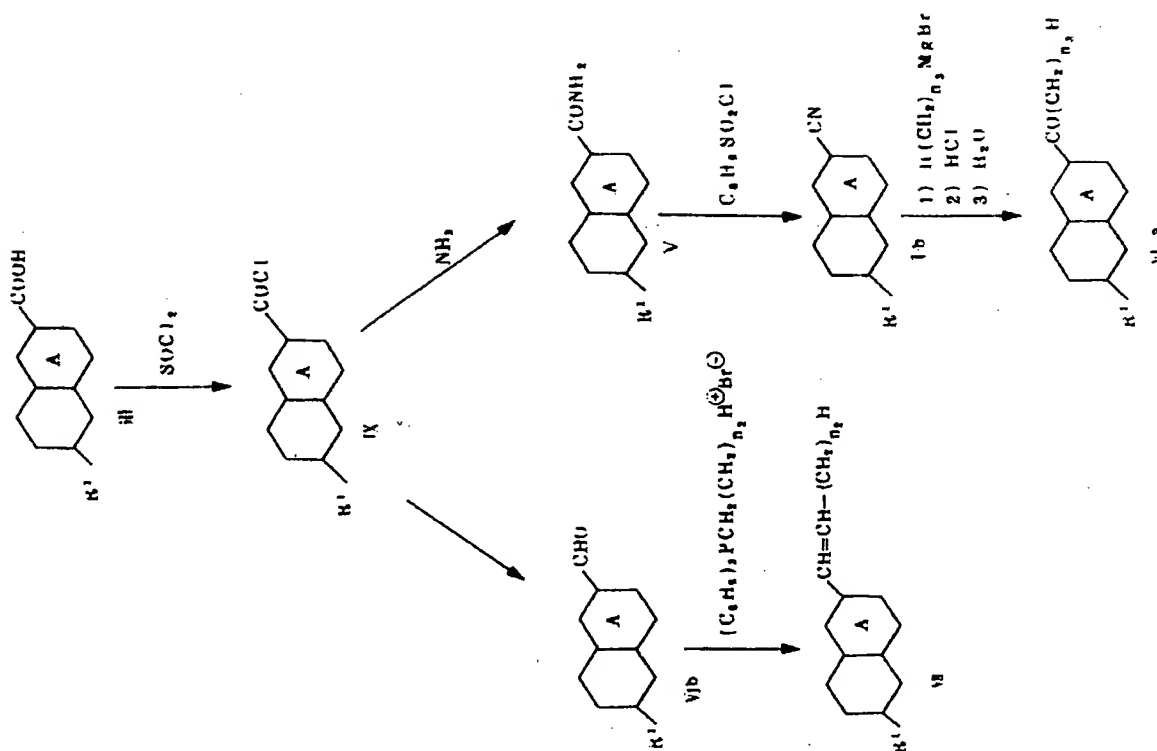
反応式 1



反応式 2



反応式 3



シクロヘキサノンとピロリジンとの反応(反応式1による)は例えば触媒量のp-トルエンスルホン酸を用いてトルエン中で行うことができる。生じる水を水分離器によつて分離することが有利である。

1-ピロリジエール-1-シクロヘキサノンとメチルビニルケトンとの反応は最も適当には無水トルエン中にて且つ不活性ガス雰囲気下で、メチルビニルケトンを滴下し、数時間後、酢酸ナトリウム/酢酸溶液を滴下しながら、混合物を還流下で加熱することによつて行われる。かくして6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^1,10$ -ナフタレン-2-オン及び6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^1,10$ -ナフタレン-2-オンの混合物が得られ、このものを分離せずに用いることができる。

不飽和ケトンの混合物の素元は例えば液体アンモニア中のリチウムを用いて行うことができる。

で、約200℃に加熱して行うことができる。酸作化しそして抽出した後、対応するオクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレンカルボン酸及びオクタヒドロ- Δ^2 -ナフタレンカルボン酸の混合物が得られる。

不飽和酸の触媒水素添加は普通の水素添加触媒例えばパラジウム、白金、ランネーニッケル等を必要に応じて不活性担体物質に担持させた触媒を用いて行うことができる。触媒は飽和したアルコール、エーテル、エステル、カルボン酸等、好ましくはエタノールであることができる。通常シス異性体をなめ含む生じる式III Aの粗製のトランス-デカリン-2-カルボン酸を再結晶及び高真空中で昇華によつて精製することができる。

場合によつてはシス異性体との混合物である上記のトランス-デカリン-2-オンの式IIIのアルコールへの転化は例えばテトラヒドロフラン、ジ

塩化アンモニウムを添加しそして処理した後、シス-デカリン-2-オンとの混合物として対応するトランス-デカリン-2-オンが得られる。

不活性有機溶媒(例えばエーテル)に溶解したデカリン-2-オン混合物を、例えばシアニ化ナトリウム溶液及び塩酸を用いて約0℃で対応するシアノヒドリン混合物に転化することができる。

シアノヒドリン混合物の脱水は適当な脱水剤例えばオキシ塩化リン、五酸化リン等を用いて、不活性有機溶媒または溶液混合物、好ましくはピロリジン、ベンゼン等中で還流下で加熱して行うことができる。かくして得られるオクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレン-2-カルボニトリル及びオクタヒドロ- Δ^2 -ナフタレン-2-カルボニトリルの混合物を分離せずに用いることができる。

不飽和ニトリルの混合物のケン化は例えばジエチレングリコール中の水酸化カリウム溶液を用い

エチルエーテル等の如き不活性有機溶媒中の水素化リチウムアルミニウムを用いて行うことができる。得られる粗製の式IIIの生成物を再結晶及びクロマトグラフィーによつて精製することができる。

反応式2によれば、2-テトラロンを、例えばアルキルトリフエニルホスホニウムブロマイドによるピツタイヒ(Wittig)アルキル化によつて、対応する2-アルキリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンに転化することができる。この反応は有利には不活性有機溶媒例えばエーテルまたは飽和したもしくは芳香族炭化水素、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、トルエン等中にて、無毒乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。用いる塩基は好ましくはアルカリ金属アルコール例えばカリウムt-ブチレート及びナトリウムメチレートである。

2-アルキリデン-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの硫酸水素添加は上記の式Ⅲの化合物の水素添加と同様の方法で行うことができる。

2-テトラロンのアルコールへの還元は例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の如き不活性有機溶媒中の水素化リチウムアルミニウムを用いて行うことができる。

アルコール(またはアルコレート)の2-アルコキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンへのエーテル化は、上記の式Ⅲのアルコールのエーテル化と同様の方法で行うことができる。

2-アルキル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンまたは2-アルコキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンをそれぞれ公知の方法において、フリーデルクラフツ(Friedel-Crafts)アシル化によつて、例えばジクロロメタン中の塩化アセチル及び塩化アルミニウムを用

いて、そして好ましくはジオキサン中の次亜臭素酸ナトリウムで酸化して、対応する1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸の混合物に転化することができる。この混合物を再結晶によつて分離することができる；しかしながら、対応するアミドの分離がより簡単である。

式Ⅲのカルボン酸をそれぞれ公知の方法において、例えば塩化チオニルを用いて、式Ⅳの酸塩化物に転化することができる。

式Ⅳの酸塩化物の対応する式Ⅴのアミドへの転化は例えば不活性有機溶媒(例えばジクロロメタンの如きハロゲン化された炭化水素)中のガス状アンモニアを用いて行うことができる。

式Ⅴのアミドの脱水による式Ⅰbのニトリルの生成は上にすでに述べた。

式Ⅰbのニトリルをグリニャール試薬、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の如きエーテル中の対応するアルキルマグネシウムブロマイドの溶液でアルキル化し、塩化水素ガスの導入によつてイミン塩酸塩に転化することができる。次にこのものを水と共にやや加熱して式Ⅵaのケトンに転化することができる。

次に、上記の式Ⅳの酸塩化物をそれぞれ公知の方法において、例えば硫酸水素中の水素及び部分的に不活性化されたパラジウム酸媒によるローゼンムント(Rosenmund)反応によつて、式Ⅵbのアルデヒドに転化することができる。

最後に、式Ⅵbのアルデヒドを、上記の2-テトラロンのアルキル化と同様の方法で、ピツタイビ・アルキル化によつて式Ⅶの化合物に転化することができる。

式Ⅰの光学的活性化合物を収得するため、式

ⅢまたはⅣの化合物を有利にはそれぞれ公知の方法であるラセミ体分割法に従つて(ジアステレオマーアミドまたはエステルを経て)光学的对映体に分割し、そして更に同様の方法で反応させる。例えば式ⅢAの酸(4箇のキラール中心を有する)をα-フェニルエチルアミンと反応させ、得られるジアステレオマーアミドを分離し、次いで光学的活性酸に加水分解することができる。

式Ⅰの化合物は1種またはそれ以上の式Ⅰの化合物からなる混合物の状態で、或いは他のネマティック及び/または非ネマティック物質、例えばシッフ(Schiff)塩基、アゾベンゼン、アゾキシベンゼン、フェニルベンゾエート、シクロヘキサンカルボン酸ノエニルエステル、ピフェニル、ターフェニル、フェニルシクロヘキサン、ケイ酸溶媒凝集体、フェニルビリミジン、ジフェニルビリミジン、シクロヘキシルフェニルビリミジン、フェニルジ

オキサン等の群からの物質との混合物の状態で行うことができる。かかる化合物は当業者にとつてはよく知られた公知のものである；例えばドイツ特許出願公開明細書第2,306,738号、同第2,306,739号、同第2,429,093号、同第2,356,085号、同第2,636,684号、同第2,459,374号、同第2,547,737号、同第2,641,724号、同第2,708,276号、同第2,811,001号、及びz. Naturforsch., 34b, 1535 (1979) 参照。更に、かかるネマチックまたは非ネマチック物質の多くは市販されている。しかしながらまた、 R^2 が式IIのエステル基を被わす式Iの化合物は純粋な状態で用いることができる。

本発明における液晶混合物は、全混合物が液晶特性を有するように、液晶特性を有する少なくとも1種の化合物を十分な量で含まなければならな

例えば各成分の混合物を単に透明点以上の温度に加熱し、次いで冷却することによつて行われる。

また、本発明は全ての新規な化合物、混合物、用途及び本明細書に述べた発明に関するものである。

次の混合実施例1~13は好ましいネマチック混合物の例である。混合実施例1~10は、公知の液晶混合物（基本混合物A~C）に本化合物を加えた場合に、本発明によつて提供される化合物の影響を説明するものである。 η_M/η_H は混合物の粘度（ η_M ）対用いた基本混合物の粘度（ η_H ）の比である。

基本混合物A

p-ブチル安息香酸 p'-シアノフェニルエステル 5.77 重量部、

p-[5-ペンチル-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 5.19 重量部、

i. 混合物の成分の重量比は共晶 (eutectic) 組成に対応する。しかしながら、式Iの化合物の割合は一般に R^2 がエステル基を被わす場合、目用に選ぶことができ（好ましい液晶範囲は約1~約80モルである）、 R^2 がアルキル、アルコキシまたはシアノを被わす場合には約40モルまで、好ましくは約1乃至約30モル間である。

更に、本発明によつて提供される化合物は場合によっては光学活性化合物例えば光学活性ピソエニル及び/または二色性着色物質例えばアゾ、アゾキシ及びアントラキノン着色物質を含むことができる。かかる化合物の割合は所望のピッチ (pitch)、色調、消光、感熱感度によつて決定される。

なかでも式Iの化合物並びに他の液晶及び/または非液晶化合物及び/または二色性着色物質を含む混合物の製造はそれ自体公知の方法において、

p-(5-ヘプタール-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル 1.54 重量部、

トランス-4-プロピルシクロヘキサンカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 1.215 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 1.237 重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 2.02 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 1.9.92 重量部、

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 1.1.04 重量部；

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $72.7\sim73.0^{\circ}\text{C}$ 。

基本混合物B

p-ブチル安息香酸 p'-シアノフェニルエステル 8.00 重量部、

p-(5-ペンチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル 7.19 重量部、

p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル 15.00 重量部、

トランス-4-プロピルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 15.54 重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 9.71 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 15.54 重量部、

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 12.52 重量部、

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 14.03 重量部、

トランス-p-[5-(4-ペンチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 5.74 重量部、

トランス-p-[5-(4-ヘプチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 14.94 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 97.5°C 。

混合実施例1

基本混合物A 90.0 重量部、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸 トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシルエステル 10.0 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $75.4\sim75.7^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例2

特開昭57-54130(19)

トランス-p-[5-(4-ヘプチルシクロヘキシル)-2-ビリミジニル]ベンゾニトリル 14.50 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $104.6\sim106.8^{\circ}\text{C}$ 。

基本混合物C

4'-ペンチル-4-シアノビフェニル

24.34 重量部、

トランス-4-プロピルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 7.94 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサニカルボン酸 p'-シアノフェニルエステル 7.22 重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキサニカルボン酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 14.68 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサニカルボン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 13.11 重量部、

基本混合物A 87.53 重量部、

6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステル 12.47 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $80.7\sim81.1^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例3

基本混合物A 87.47 重量部、

p'-シアノフェニル-2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート 12.53 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $79.7\sim80.2^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例4

基本混合物A 86.87 重量部、

p-エトキシフェニル-2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート 13.13 重量部、

融点 $<-10^{\circ}\text{C}$; 透明点 $78.8\sim79.1^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例5

基本混合物A 87.33重量部、

p-ブチルフエニル-2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート12.67重量部；

融点<-10℃；透明点73.3~73.6℃。

混合実施例6

基本混合物A 91.73重量部、

2-エチル-6-ペンチル-トランス-デカリン8.27重量部；

融点<-10℃；透明点61.7~62.5℃；

 $\eta_M / \eta_H = 0.783$ 。混合実施例7

基本混合物C 91.73重量部、

2-エチル-6-ペンチル-トランス-デカリン8.27重量部；

融点<-10℃；透明点83.4~86.2℃；

；

融点<-10℃；透明点74.0~74.4℃。

混合実施例11

p-ブチル安息香酸p'-シアノフェニルエステル8.00重量部、

p-(5-ペンチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル7.20重量部、

p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベンゾニトリル16.00重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキササンカルボン酸p-(エトキシ)フェニルエステル29.07重量部、

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p'-シアノフェニルエステル6.22重量部、

6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-エチルフェニルエステル13.62重量部、

 $\eta_M / \eta_H = 0.80$ 。混合実施例8

基本混合物B 91.73重量部、

2-エチル-6-ペンチル-トランス-デカリン8.27重量部；

融点<-10℃；透明点89.7~91.4℃；

 $\eta_M / \eta_H = 0.63$ 。混合実施例9

基本混合物A 90.80重量部、

2-エチル-6-ヘプチル-トランス-デカリン9.20重量部；

融点<-10℃；透明点62.0~62.7℃；

 $\eta_M / \eta_H = 0.771$ 。混合実施例10

基本混合物A 88.87重量部、

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-エチルフェニルエステル11.13重量部、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシルエステル19.89重量部；

融点<-10℃；透明点70.4~70.5℃、

混合実施例12

4'-ヘプチル-4-シアノピフェニル22.97重量部、

トランス-4-ブチルシクロヘキササンカルボン酸p-(エトキシ)フェニルエステル24.24重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキササンカルボン酸p-(メトキシ)フェニルエステル21.33重量部、

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p'-シアノフェニルエステル5.18重量部、

6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-エチルフェニルエステル11.35重量部、

る、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシルエステル 14.93 重量部；

融点 $< -10^{\circ}\text{C}$ ；透明点 $70.6 \sim 70.7^{\circ}\text{C}$ 。

混合実施例 13

トランス-4-ブチルシクロヘキサノカルボン酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 22.19 重量部、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサノカルボン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 20.18 重量部、

p-[2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-エチル]-ベンゾニトリル 29.63 重量部、

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル 4.31 重量部、

φ (25ミリモル) の3℃に冷却した溶液に攪拌しながら3~7℃で滴下し、この混合物を一夜放置し、次に氷30φ及び塩酸(1:1)30φの混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出し、有機相を氷冷した1N水酸化ナトリウム35φで1回、洗して水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶液を真空下で蒸発させた後、p-シアノフェニル-2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの結晶性残液(8.6φ)が得られ、このものを精製するために、シリカゲル230φ上でクロマトグラフィーにかけた。ベンゼン/ヘキサン(1:1)及びベンゼンで溶離して物質8.1φが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下で一定重量になるまで乾燥した。p-シアノフェニル-2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色

6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カル

ボン酸 p-エチルフェニルエステル 9.45 重量部、

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ペンチル-1-シクロヘキシルエステル 14.24 重量部；

融点 $< -10^{\circ}\text{C}$ ；透明点 $64.2 \sim 64.3^{\circ}\text{C}$ 。

本発明によつて提供される式1の化合物の製造を次の実施例に基づいてさらに説明する。

実施例 1

2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸 6.16φ (25ミリモル) を、水分を排除しながら2時間、塩化チオニル 6.25φ と共に煮沸下で撪拌させた。過剰の塩化チオニルを除去した後、黄色油として酸化物を得た。

無水ベンゼン 10φ に溶解した酸化物を無水ピリジン 15φ 中の p-シアノフェノール 2.99

の結晶が得られた；融点 $72.7 \sim 73.3^{\circ}\text{C}$ 、透明点 127.7°C 。

出発物質として用いた 2-ペンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸は次の如くして製造することができた：

(a) カリウム t-ブチレート 51.6φ

(0.456モル) を無水トルエン 1560φ 中の 2-ペンチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 178φ (0.431モル) の懸濁液に加え、この混合物を室温で45分間攪拌し、これに無水トルエン 300φ 中の 2-テトラロン 41.9φ

(0.287モル) の溶液を50分間にわたって滴下し、この混合物を3時間 $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この混合物を冷却し、水/水 1500φ に注いだ。有機相を分離し、水相をトルエンで更に2回抽出し、合成したトルエン相を水で洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去

した後、帯褐色の懸濁液175gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル450gのカラムを通して過濾した。ヘキサン及びベンゼン/ヘキサン(1:1)で溶離し、帯黄色油として2-ベンチリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン53.2gを得た。

(b) 2-ベンチリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン53.2g、精留したアルコール275ml、トリメチルアミン1.4ml及びパラジウム(炭素(5%))1.44gの混合物を水素雰囲気下にて、水素添加が終了するまで(24時間)、室温で振盪した。次いで酸媒を識別し、溶液を真空下で除去した。残渣として残った2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン49.4gを高真空下で蒸留によつて精製した；無色の液体47.3g；沸点106~110℃(0.8ミリバール)。

(d) ジオキサン450ml中の2-ベンチル-6-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン及び2-ベンチル-7-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの混合物54.6g(0.223モル)の溶液を60℃に加熱し、次亜臭素酸ナトリウムの溶液(28%水酸化ナトリウム261ml、水202g及び水112mlに0℃で臭素51.5mlを35分以内に滴下して製造したもの)に30分以内に攪拌しながら流入させた。次いで帯褐色の混合物を30℃に加熱し、脱色に伴い発熱反応が起つた。この混合物を更に1時間反応させ、過剰量の次亜臭素酸塩を亜硫酸水素ナトリウム溶液の添加によつて還元し、これに濃塩酸102mlを加え、この混合物をジクロロメタンで抽出した。水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空下で乾燥を完成させた後、帯黄色の結晶性残渣として、2-ベンチル-1,2,3,4-

(c) 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン47.3g(0.234モル)、塩化アセチル22.1(0.281モル)及び無水ジクロロメタン380mlの混合物に、室温で攪拌しながら、無水塩化アルミニウム37.6g(0.282モル)を1時間以内に1部づつ加え、この黄褐色の混合物を3時間煮沸下で沸騰させ、一夜放置し、次に水/水500ml及び濃塩酸165mlの混合物に圧いた。有機層を分離し、水相を更に2回ジクロロメタンで抽出し、有機相を3N水酸化ナトリウム230ml及び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去した。帯褐色の液体として、2-ベンチル-6-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン及び2-ベンチル-7-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの混合物87.8gが得られ、このものを直接反応させた。

1-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸及び2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸の粗製の混合物57.9gが得られた。この2種の酸の混合物をヘキサン、エタノール、イソプロパノール等からくり返し再結晶して分離することができた。しかしながら更に有利には、適当な溶媒(例えばアセトン)から再結晶し、次いで加水分解(例えばジエチレングリコール中の水酸化カリウムで)し、対応するアミド(後記実施例10に従つて製法したもの)を分離することである。2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミドは166.4~167.8℃で融解し、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボキシアミドは112.9~123.5℃で融解した。液晶性2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸は

融点122.9~123.1℃及び透明点174.9~177.6℃を有していた；2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸は103.6~105.5℃で溶解し、このものは液晶性ではなかつた。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

p-シアノフェニル2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート；融点73.4℃、透明点123.5℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸；融点126.0~126.5℃、透明点168.4~169.5℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸；融点118.4~119.0℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ

が得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定重量になるまで乾燥した。p-エトキシフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色の結晶が得られた；融点95.4~96.2℃、透明点119.0~119.4℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

p-エトキシフェニル2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート；融点83.8℃、透明点116℃。

実施例3

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸2.0g(8.12ミリモル)を塩化チオニル20mlによつて塩化物に転化し、このものを無水ピ

ナフタレン-6-カルボキシアミド；融点

133.5~133.9℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボキシアミド；融点

113.2~113.7℃。

実施例2

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸6.16g(25ミリモル)を塩化物に転化し、このものを無水ピリジン15ml中のp-エトキシフェノール3.45g(25ミリモル)と反応させた。粗製のp-エトキシフェニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート8.9gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル230g上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン/ヘキサン(1:1)及びトルエン/ヘキサン(7:3)で溶解し、物質8.8g

リジン5ml中のp-エトキシチオフェノール1.234g(8.00ミリモル)と反応させた。粗製のδ-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエートが得られ、このものを精製するためにシリカゲル95g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン及びトルエンで溶解し、物質2.7gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。δ-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエートの無色の結晶を得た；融点82℃、透明点145℃。

実施例4

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン

液2.0ℓ(8.12ミリモル)を酸塩化物に転化し、このものを無水ピリジン5ℓ中のp-ブチルフェノール1.202ℓ(8.0ミリモル)と反応させた。粗製のp-ブチルフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート3.0ℓが得られ、このものを精製するためにシリカゲル95ℓ上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン(1:1)で溶離し、物質2.8ℓが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでエーテル/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。p-ブチルフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色の結晶が得られた：融点48.1℃、透明点80.7℃。

実施例5

6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カル

ボキシ酸(2.6ℓ)を精製するためにシリカゲル90ℓ上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン及びトルエンで溶離し、物質2.5ℓが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルの無色の結晶が得られた：融点79.9℃、透明点148.0℃。

出発物質として用いた6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸は次の如くして製造することができた：

(a) 4-ベンチルシクロヘキサノン8.41ℓ(0.5モル)、ピロリジン5.13ℓ(0.72モル)、トルエン120ℓ及びp-トルエンスルホン酸0.62ℓの混合物を水分離器に連絡して2時間加

水酸1.893ℓ(7.50ミリモル)を、水分を排除しながら、塩化チオニル15ℓと共に2時間還流下で沸騰させた。過剰量の塩化チオニルを真空中で除去した後、帯黄色の液体として酸塩化物が得られた。

無水ベンゼン10ℓで希釈したこの酸塩化物を無水ピリジン7.5ℓ中のp-シアノフェノール0.893ℓ(7.497ミリモル)の3℃に冷却された溶液に、3~7℃で攪拌しながら滴下し、この混合物を3.5時間50~55℃に加熱し、室温で一晩放置した。次にこの混合物を氷15ℓ及び塩酸(1:1)15ℓの混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出し、有機相を氷冷した1N水酸化ナトリウムで1回、そして水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空中で溶媒を除去した後得られた6-ベンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルの

熱沸騰させ、分離したピロリジンを含む水を分離した。4-ベンチル-1-ピロリジニル-1-シクロヘキサンを含む残液をまず真空中で過剰量のトルエンを除去し、次に高真空下で蒸留した：沸点107~113℃(0.16ミリバール)、帯黄色の液体。

(b) 4-ベンチル-1-ピロリジニル-1-シクロヘキサン9.84ℓ(0.444モル)及び無水トルエン31.5ℓの混合物に、攪拌し且つ窒素雰囲気しながら1時間以内にメチルビニルケトン3.59ℓ(0.512モル)を滴下した(温度は42℃に上昇した)。この混合物を一晩放置し、次に還流下で3時間沸騰させた。この沸騰混合物に水39.1ℓ中の無水酢酸ナトリウム19.6ℓ(0.238モル)及び水酢酸39.1ℓの溶液を加え、この混合物を更に8時間還流下で沸騰させた。冷却後、トルエン層を分離し、水相をトルエンで

更に2回抽出し、有機相を順次水、1 N塩酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム溶液及び水で洗浄し、次に硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空下で除去した後、褐色の液体として、6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,9}$ -ナフタレン-2-オン及び6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,10}$ -ナフタレン-2-オンの混合物(106g)が得られた。精製するために、この混合物を高真空下で蒸留した。収量：帯黄色の液体69.4g；沸点127～132℃(0.22ミリバール)。

(c) 無水エーテル450ml中の上記6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,9}$ -ナフタレン-2-オン及び6-ベンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,10}$ -ナフタレン-2-オンの混合物71.2g(0.323モル)の溶液を液体アンモニア2l中のリチウム線17.2g(2.479グラム原子)の溶液に撹拌しながら滴下し(ドライアイス・コンデンサー)、

ル-シス-デカリン-2-オンの混合物69.4g(0.312モル)を加えた。この混合物を0℃に冷却し、これに25%塩酸69.9mlを撹拌しながら2時間以内に滴下した。次いでこの混合物を室温で更に1時間撹拌し、有機相を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出し、合成した有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。真空下で溶液を除去した後得られたシアノヒドリン混合物(褐色油75.6g)を粗製の状態で用いた。

(d) 上記の粗製のシアノヒドリン混合物75.6g(0.303モル)を無水ピリジン81ml及び無水ベンゼン67mlに撹拌しながら溶解し、-2℃に冷却し、オキシ塩化リン42.0ml(0.460モル)及び無水ピリジン53.4mlの混合物で20分以内に滴下処理し、次に還流下で4時間煮沸させた。最初に生じた沈殿物は加熱した際に溶解したが、しかし一夜冷却した際に再び沈殿した。この

この混合物を更に1時間反応させ、無水エーテル1lで希釈し、脱色が起るまで、塩化アンモニウム113g(2.112モル)を一部づつ加えた。アンモニアを室温で一夜蒸発させ、この混合物を水で冷却し、濃塩酸でコンゴロー酸性にした。水及び追加量のエーテルを加えた後、エーテル層を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空下で除去した後、褐色の液体として主に6-ベンチル-トランス-デカリン-2-オン及び6-ベンチル-シス-デカリン-2-オンの混合物69.4gが得られ、このものを粗製の状態で用いた。

(e) 水54ml中のシアン化ナトリウム23.6g(0.482モル)の溶液を、窒素通気しながら、エーテル350mlに溶解した上記の6-ベンチル-トランス-デカリン-2-オン及び6-ベンチル-

混合物を氷375gに注ぎ、エーテルで希釈し、エーテル層を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出した。エーテル相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空下で溶液を除去した。帯褐色油72.5gが得られ、このものは主に6-ベンチル-トランス-オクタヒドロ- $\Delta^{1,9}$ -ナフタレン-2-カルボニトリル及び6-ベンチル-トランス-オクタヒドロ- $\Delta^{1,10}$ -ナフタレン-2-カルボニトリル、並びに加えて対応する9,10-シス化合物からなっていた。この混合物を粗製の状態で用いた。

(f) 上記のニトリル混合物(72.5g、0.313モル)を、ジエチレングリコール355ml中の水酸化カリウム35.1g(0.625モル)の熱溶液と共に、窒素通気しながら200℃(浴温)に6.5時間加熱した。その後、アンモニアの発生はほとんど終了した。この混合物を冷却し、水500

4で希釈したこのアルカリ性溶液をエーテルで3回抽出し、有機相を水で2回逆抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを蒸発させた後に得られた暗褐色油17.2gはすてた。水相(水洗液を含む)を3N硫酸でコンゴロー酸性にし、沈殿または濁りを生じた。この混合物をエーテルで完全に抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。真空下で蒸発させた後、褐色の固体残液57.6gが得られ、このものは主として6-ベンチルトランス-オクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレン-2-カルボン酸及び6-ベンチルトランス-オクタヒドロ- Δ^1 -ナフタレン-2-カルボン酸、並びに加えて対応する9,10-シス化合物からなっていた。精製するために、この残液をトルエンに溶解し、シリカゲル300gのカラムを通して过滤した。トルエン及び1gまたは2gアセトンを含むトルエンで溶離し、帯褐色

の結晶性物質が合計45.9g得られ、このものを直接使用した。

(9) 不飽和酸の上記混合物(45.9g)を精留したアルコール700mlに加温しながら溶解し、室温に冷却し、パラジウム/炭素(5gパラジウム)4.3gで処理した後、水素添加が終るまで、水素雰囲気下で振盪した(24時間)。次に触媒を濾別し、溶液を真空下で蒸発させた。帯黄褐色の結晶性残液45.9gが得られ、このものは主として6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸からなり、加えて未だシス異性体を含んでいた。精製するために、残液をエーテル/ヘキサンまたはヘキサンから数回再結晶し、精製はガスクロマトグラフィー、融点及び透明点によつて追跡した。高真空下(0.01ミリバール)で昇華させた後、無色の結晶として純粋な酸品6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸13.7

gが得られた；融点113.5~114.3℃、透明点165.8~167.1℃。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル；融点62.9℃、透明点122℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル；融点79.9℃、透明点147.6℃；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル；融点76.4℃、透明点141℃(モノトロピック・スメティック[monotropic smectic]、56.5℃以下)；

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点113.0~114.5℃、透明点142.2

~142.9℃；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点123.7~124.5℃、透明点165.0~166.0℃；

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点113.9°~114.6℃、透明点159.3~162.0℃；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点114.8℃、透明点162.0℃。

実施例6

実施例5と同様に、6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸1.893g(7.50ミリモル)を酸塩化物に転化し、このものを無水ピリジン7.5ml中のp-エトキシフェノール1.036g(7.498ミリモル)と反応させた。実施例5に述べた如く、同様の反応方法及び処理を行つた後、粗製の結晶性6-ベンチルト

ランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エトキシ
フェニルエステル 2.6 g が得られ、このものを精
製するためにシリカゲル 90 g 上でクロマトグラ
フィーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1)
及びトルエンで溶離し、物質 2.5 g が得られ、こ
のものを一定の融点及び透明点になるまでアセト
ン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下
(0.01 ミリバール) にて一定重量になるまで乾
燥した。無色の結晶として 6-ベンチルトラン
スーデカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェ
ニルエステルを得た：融点 90.0°C、透明点
142.6°C。

実施例 7

実施例 5 と同様にして、6-ベンチルトラン
スーデカリン-2-カルボン酸 1.893 g (7.50
ミリモル) を酸塩化物に転化し、このものを無水ピ
リジン 7.5 ml 中の p-エチルフェノール 0.916

透明点 48.9°C (モノトロピック・スメタイク、
56.5°C 以下)；

6-エチルトランスーデカリン-2-カルボ
ン酸 p-エチルフェニルエステル：融点 56.4°C、
透明点 57.5°C；

6-プロピルトランスーデカリン-2-カル
ボン酸 p-エチルフェニルエステル：融点 74.9
~75.4°C、透明点 88.0°C；

6-ブチルトランスーデカリン-2-カルボ
ン酸 ^(エチル)p-フェニルエステル：融点 66.9°C、透明
点 84.5°C；

6-ヘブチルトランスーデカリン-2-カル
ボン酸 p-エチルフェニルエステル：融点 66.0
°C；

6-ヘブチルトランスーデカリン-2-カル
ボン酸 p-ブチルフェニルエステル：融点 56.4
°C、透明点 94.8°C (モノトロピック・スメタイ

特開昭 57-54130 (27)

g (7.498 ミリモル) と反応させた。同様な反
応方法及び処理後、粗製の結晶性 6-ベンチル
トランスーデカリン-2-カルボン酸 p-エチル
フェニルエステル 2.5 g が得られ、このものを精
製するために、シリカゲル 90 g 上でクロマトグ
ラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1)
で溶離し、物質 2.3 g が得られ、このものを一定
の融点及び透明点になるまでエーテル/ヘキサン
及びヘキサンで再結晶し、高真空下 (0.01 ミリ
バール) で一定重量になるまで乾燥した。無色の
結晶として 6-ベンチルトランスーデカリン-
2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステルを得
た：融点 54.1°C、透明点 95.4°C。

上記同様の方法で、次の化合物を製造すること
ができた：

6-メチルトランスーデカリン-2-カルボ
ン酸 p-ブチルフェニルエステル：融点 59.5°C、

54.4°C 以下)。

実施例 8

6-ベンチルトランスーデカリン-2-カル
ボキシアミド 8.95 g (35.60 ミリモル) を無
水ピリジン 94 ml に溶解させ、攪拌しながらベン
ゼン・スルホンクロライド 12.94 g (73.29
ミリモル) で処理した。透明になつた溶液を室温
で一晩放置し、次に氷 190 g 及び塩酸 (1:1)
180 ml の混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出
した。エーテル溶液を水で洗浄して中性にし、硫
酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を高真空下で蒸発さ
せた。希黄色油として粗製の 6-ベンチルトラン
スーデカリン-2-カルボニトリル 1.0 g が
得られ、このものは後に結晶し、そして精製する
ために、シリカゲル 200 g 上でクロマトグラ
フィーにかけた。トルエン 30 ml、40 ml 及び 50
ml を含むヘキサン/トルエン混合物で溶離し、物

質 8.1 g が得られ、このものを一定の融点になるまでヘキサンから再結晶し、次に高真空下で蒸留した：沸点 115~120℃ (0.02 ミリバール)。無色の結晶として、融点 41.9℃ の 6-ベンチルトランスデカリン-2-カルボニトリルを得た。

出発物質として用いた 6-ベンチルトランスデカリン-2-カルボキシアミドは次の如くして製造することができた：

6-ベンチルトランスデカリン-2-カルボン酸に加えて、未だそのシス異性体を含む実施例 5 で得られた母液 31.0 g (0.123 モル) を実施例 5 と同様にして、塩化チオニル 13.3 g により酸塩化物に添加した。過剰量の塩化チオニルを除去した後、このものを無水ジクロロメタン 100 ml で希釈し、この溶液をアンモニアガスで飽和した無水ジクロロメタン 465 ml の

6-エチルトランスデカリン-2-カルボニトリル：融点 34.7℃；

6-プロピルトランスデカリン-2-カルボニトリル：融点 63.8℃；

6-エチルトランスデカリン-2-カルボキシアミド：融点 224.6~225.0℃；

6-プロピルトランスデカリン-2-カルボキシアミド：融点 225.0~226.0℃；

6-エチルシスデカリン-2-カルボキシアミド：融点 129.5~131.5℃；

6-プロピルシスデカリン-2-カルボキシアミド：融点 126.6~127.1℃。

実施例 9

6-ベンチル-2-バレリルトランスデカリン 3.478 g (11.89 ミリモル)、無水エタノール 11.4 ml 及びヒドラジン水和物 1.339 g (26.75 ミリモル) の混合物を加温しながら溶

特開昭 57-54130 (28)

解液に攪拌し且つ冷却しながら滴下した。アンモニアガスを通じ 2.5 時間導入し、この混合物を高真空下で蒸発乾燥させ、水 530 ml 及びエーテル 500 ml で処理し、室温で 30 分間攪拌した。沈殿物を吸引分別し、水及びエーテルで洗浄し、そして乾燥した。6-フェニルトランスデカリン-2-カルボキシアミド 8.9 g が得られ、このものを精製するために、ジオキサンから再結晶し、高真空下で昇華させた：無色の結晶、融点 211.6~212.7℃。このエーテル溶液から、くり返し再結晶して (ガスクロマトグラフィーによつて調製)、更にトランス・アミド 1.1 g が得られ、母液をエーテルから再結晶して、無色の結晶 (融点 126.7~128.0℃) として 6-ベンチルシスデカリン-2-カルボキシアミドを得た。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

解させ、一夜放置した。ジエチレングリコール 12.2 ml 及び水酸化カリウム 1.8 g (32.08 ミリモル) の添加後、この混合物を下降コンデンサーの下で 2 時間 200℃ (浴温) に加熱し、この温度で 1.5 時間放置した。留出物及び残液を合わせ、水 25 ml で処理し、エーテルで抽出した。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を高真空下で蒸発させた後、粗製の 2, 6-ジベンチルトランスデカリン 3.35 g が得られ、このものを精製するために、シリカゲル 90 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで洗脱して物質 1.74 g が得られ、このものを高真空下にて、145℃/0.03 ミリバールで蒸留した。融点 47.8℃ の 2, 6-ジベンチルトランスデカリンの無色の結晶を得た。

出発物質として用いた 6-ベンチル-2-バレリルトランスデカリンは次の如くして製造す

ることができた：

無水エーテル7 ml中のマグネシウム0.513 g (21.10ミリグラム原子)の懸濁液に臭化ノブチル2.890 g (21.09ミリモル)及び無水エーテル3.5 mlの混合物を滴下して、グリニャール溶液を製造した。マグネシウムが溶解した後、無水エーテル7 ml中の6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボニトリル(実施例8に従って製造したもの)4.301 g (17.57モル)の溶液を攪拌しながら35~37℃で滴下し、この混合物を室温で7時間沸騰させ、そして一夜放置した。次にメタノール3.326 g (0.104モル)を滴下し、30分間攪拌した後、生じた沈殿物を吸引が別し、無水エーテルで十分に洗浄した。次いで溶液中に塩化水素ガスを、0℃に冷却しながら1時間導入し、この混合物を濃縮乾燥させた。帯褐色の濁った油として6-ペンチルトランス-デカリン-2-カルボニトリルを得た。

2-エチル-6-ヘプタルトランス-デカリン；沸点140℃/0.007ミリバール；

6-エチル-2-プロピオニルトランス-デカリン；液体；

6-エチル-2-バレリルトランス-デカリン；油；

6-エチル-2-ヘプタノイルトランス-デカリン；結晶性。

実施例10

2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド2.605 g (10.6ミリモル)を無水ピリジン40 mlに懸濁させ、攪拌しながらベンゼンスルホンクロライド2.86 g (16.2ミリモル)で処理した。透明になつたこの溶液を室温で一晩放置し、次に氷50 g及び濃塩酸40 mlの混合物に注ぎ、ジクロロメタンで完全に抽出した。有機相を水で洗浄し

特開昭57-54130(29)

リルトランス-デカリンのイミン塩酸塩6.9 gを得た。このものを水50 mlと共に30分間50℃に加熱し、油として6-ペンチル-2-バレリルトランス-デカリンが分離し、このものは様々に結晶した。この混合物をエーテルで抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去した。帯褐色の結晶する油5.3 gが残り、このものを精製するために、再結晶(例えばヘキサン)することができた。かくして融点47.0~48.5℃の6-ペンチル-2-バレリルトランス-デカリンの無色の結晶を得た。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

2-エチル-6-プロピルトランス-デカリン；沸点90℃/0.007ミリバール；

2-エチル-6-ペンチルトランス-デカリン；沸点110℃/0.007ミリバール；

で中性にし、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で蒸発させた。帯黄色油として粗製の2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリル2.390 gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル90 g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン(1:1)及びトルエンで溶離し、帯黄色油2.35 gが得られ、このものは-10℃で結晶化した。この溶液を-10℃に冷却して少量のエタノールから、一定の融点になるまで結晶化させ、沈殿した結晶から母液を分離した(例えばデカンテーション、ピペット操作または冷フィルターを適す所による)。次にこのものを真空中下(0.01ミリバール)で一定重量になるまで乾燥した。2-ペンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリルの無色の結晶(または無色の油)を得た；融点18.2℃。

出発物質として用いた2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミドは次の如くして製造することができた:

実施例1に従つて得られた2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸7.4g(30.0ミリモル)を実施例1に述べた如くして塩化チオニル68mlで酸塩化物に転化した。過剰量の塩化チオニルを除去した後、酸塩化物をジクロロメタン100mlで希釈し、この溶液を攪拌し且つ冷却しながら、アンモニアガスで飽和した無水ジクロロメタン200mlの溶液に滴下した。追加のアンモニアガスを更に2時間導入し、この混合物を真空下で蒸発乾燥させ、水200mlで処理し、30分間振盪し、沈殿物を吸引し別し、水で洗浄し、そして乾燥した。粗製の2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド7.66gが得られ、

れ、このものを精製するために、ジオキサンから再結晶し、高真空下(0.01ミリバール)で昇華させた; 無色の結晶; 融点166.4~167.8℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた:

2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリル; 融点36.5℃;

2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド; 融点133.5~133.9℃。

実施例11

6-エチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸(実施例5に従つて製造したもの)2.10g(10ミリモル)を無水塩化メチレン30mlに溶解し、無水塩化メチレン20ml中の4-ベンチル-トランス-シクロヘキサノール1.87g(11ミリモル)の溶液で処理した。次いで、4-(ジ

メチルアミノ)ピリジン0.20g(1.637ミリモル)を加え、5℃に冷却した後、攪拌しながら固体のジシクロヘキシルカルボジイミド2.48g(12.02ミリモル)を加えた。短時間後に、ジシクロヘキシル尿素が分離し始めた。2℃で1時間冷却して室温で1.25時間後、沈殿物を吸引し別し、塩化メチレン及びヘキサンで逆抽出した。溶液を真空下で蒸発させ、粗製の6-エチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル4.80gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル90g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン(1:1)で溶離し、物質3.22gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定量になるまで乾燥した。無色の結晶として6-エチル-トランス-

デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステルを得た; 融点50.4℃、透明点86-3℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた:

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル; 融点62.2~65.4℃; 透明点109.3℃。

実施例12

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸(実施例5に従つて製造したもの)0.952g(3.99ミリモル)を、トランス-4-ヒドロキシシクロヘキサノールカルボニトリル0.500g(3.99ミリモル)及び4-(ジメチルアミノ)ピリジン0.081g(0.663ミリモル)と共に、無水塩化メチレン1Hmlに溶解し、次にこの冷却

した溶液にジシクロヘキシルカルボジイミド
0.992g(4.801ミリモル)を加えた。短時間後に、ジシクロヘキシル尿素が分離し始めた。
2℃で1時間そして室温で1.25時間後、沈殿物を吸引濾別し、塩化メチレン及びヘキサンで逆抽出した。溶液を真空下で蒸発させ、粗製の6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸-トランス-4-シアノシクロヘキシルエステル1.831gが得られ、このものを精製するために、シリカゲル50g上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン及びトルエン/0.5または1モアセトンで溶離し、物質1.240gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重量になるまで乾燥した。融点103.3℃の無色の結晶として、6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸-トランス-4-

-シアノ-1-シクロヘキシル・エステルを得た。

実施例13

実施例5に従って得られた粗製の6-アルキル-トランス-デカリン-2-カルボン酸を精製するために、また対応する6-アルキル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドを有利に製造することができた：

粗製の6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸3.144g(12.5ミリモル)を実施例5に述べた方法と同様にして酸塩化物に転化した。過剰量の塩化チオニルを真空下で除去した後、粗製の酸塩化物を無水塩化メチレン15mlに溶解し、無水塩化メチレン35ml中のアニリン2.56g(27.5ミリモル)の冷却された溶液に攪拌しながら滴下し、アニリン塩酸塩の沈殿が直ちに生じた。室温で2.5時間攪拌した後、この混合物を水50mlで処理し、塩化メチレンで完全に

抽出した。有機抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶液を真空下で除去した。粗製の6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドの結晶性残渣を例えば一定の融点になるまで且つガスクロマトグラフィーにおいて不純物が消滅するまでエタノールから再結晶した。かくして純粋で無色の6-ペンチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドを得た；融点177.9~178.6℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた。

6-メチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点188.2~189.4℃；

6-エチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点189.4~190.8℃；

6-プロピル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点194.5~196.3℃；

6-ブチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点185.7~186.7℃；

6-ヘプチル-トランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド；融点171.9~173.0℃。

このアニリドを加水分解によつて、例えばエチレングリコール中の水酸化カリウムによつて沸点で加水分解し、次いで酸性にして、純粋な6-アルキル-トランス-デカリン-2-カルボン酸に転化することができた。

特許出願人 エフ・ホフマン・ラ・ロシュ・
ウント・コンパニー・アクチエ
ンゲゼルシャフト

代理人 弁護士 小田島 平 吉

第1頁の続き

特開昭57-54130(32)

⑨Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 62/08		7188-4H
63/49		6526-4H
63/68		6526-4H
69/013		6556-4H
69/017		6556-4H
103/19		7375-4H
103/22		7375-4H
103/26		7375-4H
121/46		7731-4H
121/60		7731-4H
121/75		7731-4H
153/07		7142-4H
C 09 K 3/34		7229-4H
G 02 F 1/13		7448-2H
G 09 F 9/00		6865-5C

優先権主張 ⑩1981年5月27日⑪スイス(C
H)⑫3482/81-5

⑬発明者 マルティン・シヤット
スイス国4411ゼルティスベルク
・リースタラーシュトラッセ77
⑭発明者 アロイス・ヴィリガー
スイス国バーゼル・イムエツテ
インガーホーフ5